



İridyum Katkılı Grafen Yüzey Üzerinde NH₃ Ayrışma Reaksiyonunun Mekanistik İncelemesi: Yoğunluk Fonksiyonel Teori Yaklaşımı

Onur Karaman^{1*}

^{1*} Akdeniz Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı, Antalya, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-3672-1865), onurkaraman@akdeniz.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 4 Mayıs 2021 ve Kabul Tarihi 24 Temmuz 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.932871)

ATIF/REFERENCE: Karaman, O. (2021). İridyum Katkılı Grafen Yüzey Üzerinde NH₃ Ayrışma Reaksiyonunun Mekanistik İncelemesi: Yoğunluk Fonksiyonel Teori Yaklaşımı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (25), 556-561.

Öz

Amonyak (NH₃) ayrışma reaksiyonu, CO_x emisyonu içermeyen H₂ üretmedeki potansiyel kullanımı nedeniyle önemlidir. NH₃ ayrışma reaksiyonunda pek çok farklı katalizör kullanılmasına rağmen, metal gömülü grafen sistemler, deneysel olarak sentezlenebilir ve sadece birkaç metal atomu kullanılmasından dolayı tek atom kristal yüzeylere göre çok daha ucuzdur. Bu çalışmada, İridyum (Ir) katkılı grafen yüzey üzerinde gerçekleşen NH₃ ayrışma reaksiyon mekanizması yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak incelenmiştir. Grime D2 düzeltmesi, adsorbe edilmiş yapılar ve yüzey arasındaki etkileşimlerle indüklenebilecek Van der Waals etkileşimleri için kullanılmıştır. Öncelikle, Ir katkılı grafen yüzey üzerinde Bader yük analizi yapılmış ve elde edilen yük yoğunluğu bölgeleri elektron yoğunluk farklı ile gösterilmiştir. Ir katkılı grafen yüzey üzerinde NH_x (x= 0→3) türlerinin adsorpsiyonu ve onların parçalanmış NH_x + yH (x+y=3) ikili bağlanma doğası araştırılmıştır. Son olarak, Ir katkılı grafen yüzey üzerinde NH₃ ayrışması için reaksiyon mekanizması önerilmiş ve her bir reaksiyon adımı için ihtiyaç duyulan enerji bariyerleri CINEB metodu yoluyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Ir katkılı grafenin, NH₃ ayrışma reaksiyonu için yüksek katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Ayrıca NH → N+H adımı, genel reaksiyonun hız belirleyici adımı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu bilgiler ışığında, NH₃ ayrışması için, Ir katkılı grafen malzemeler üzerinde farklı stratejilerin ve teknolojilerin geliştirilmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İridyum Katkılı Grafen, Bağlanma Enerjisi, NH₃ Ayrışması, Tek-Atom Katalizör, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.

Mechanistic Investigation of NH₃ Decomposition Reaction on Iridium-Doped Graphene Surface: Density Functional Theory Approach

Abstract

Ammonia (NH₃) decomposition reaction is of great importance owing to its potential use in CO_x-emission-free H₂ production. Although many different catalysts are used in the NH₃ decomposition reaction, metal-embedded graphene systems can be synthesized experimentally and are much cheaper than single-atom crystal surfaces due to the use of only a few metal atoms. In this study, NH₃ decomposition reaction on Iridium (Ir) doped graphene surface was investigated using density functional theory (DFT). Grime D2 correction was used for Van der Waals interactions that can be induced by interactions between adsorbed structures and the surface. Metal-embedded graphene systems can be synthesized experimentally and are much cheaper than single-atom crystal surfaces due to the use of only a few metal atoms. First of all, bader charge analysis was performed on the Ir doped graphene surface and the obtained charge density regions were shown with electron density difference. The adsorption of NH_x (x = 0 → 3) species on the ir doped graphene surface and their fragmented NH_x + yH (x + y = 3) double bonding nature were investigated. Finally, the reaction mechanism for NH₃ decomposition on the Ir doped graphene surface is proposed and the energy barriers required for each reaction step are calculated by the CINEB method. The results obtained showed that the Ir doped graphene exhibits high catalytic activity for the NH₃ decomposition reaction. In addition, the NH → N + H step was determined to be the rate determining step of the overall reaction. In the light of this information obtained, it is concluded that different strategies and technologies can be used on the Ir doped graphene materials for NH₃ decomposition.

Keywords: Iridium Doped Graphene, Binding Energy, NH₃ Decomposition, Single Atom Catalyst, Density Functional Theory.

* Sorumlu Yazar: onurkaraman@akdeniz.edu.tr

1. Giriş

Sürekli artan fosil yakıt tüketimi, hava kirliliği de dahil olmak üzere birçok çevre sorununa neden olmuştur. "Hava kirliliği" hem insan sağlığı hem de ekosistem için dünya çapında bir aciliyet algısıyla ele alınması gereken bir zorluk olmuştur (Huang ve ark., 2017; Shao ve ark., 2019; Karaman ve ark., 2020). NH_3 molekülü, fosil yakıt yakma reaksiyonları, kimyasal işleme ve endüstriyel üretimden kaynaklanan en yaygın toksik çevre kirleticileridir (Banavali ve ark., 2002). NH_3 , karakteristik keskin kokulu rensiz bir gazdır ve sodyum bikarbonat veya asetik asit ile reaksiyona sokularak uygun şekilde kokusu giderilebilir. Bu gaz son derece tehlikeli maddedir ve çevre ve insan sağlığı için potansiyel tehditlerdir. Bu nedenle, bu zehirli gazın uzaklaştırılmasına yönelik verimli nanomalzemelerin geliştirilmesi önem taşımaktadır zorunludur. Bu zehirli gazları kontrol etmek veya ortadan kaldırmak için geliştirilen yeni teknolojiler ve uygun malzemeler, araştırmaların büyük ilgisini çekmiştir (Chen ve ark., 2018). Geleneksel nitrifikasyon-denitrifikasyon yoluyla NH_3 artımının nispeten düşük etkinliği nedeniyle, kimyasal katalizle NH_3 giderimi yeni bir trend haline gelerek literatürde TiO_2 (Lee ve ark., 2002) ve ZnFe_2O_4 (Zou ve ark., 2018) gibi metal içerikli katalizörlerin NH_3 'ün ayrışma reaksiyonunda kullanılabilirliğine yönelik araştırmalar yer almaktadır.

Son yıllarda, alternatif bir yol olarak hidrojen üretmek için katalitik NH_3 ayrışması araştırılmaktadır. NH_3 , yüksek gravimetrik (ağırlıkça %17.7 H_2) ve hacimsel H_2 yoğunluğu, yüksek enerji yoğunluğu, hafif koşullar altında sıvı hal (atmosfer basıncında -33.4 ° C veya 20 ° C'de 0.8 MPa) gibi birçok avantaja sahiptir (Schüth ve ark., 2012). Dahası, proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC) için hidrojen kaynağı olarak ($2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$) NH_3 'ten CO_x içermeyen H_2 üretimi büyük ilgi çekmiştir. Bununla birlikte, hidrojen enerjisi altyapısında, yüksek verimli ve düşük maliyetli katalizörün NH_3 'ün hidrojene ayrışması için uygun olması kritiktir (Zamfirescu ve Dincer, 2008; Klerke ve ark., 2008). Şimdiye kadar, bazı araştırmacılar NH_3 'ün ayrışma reaksiyonu için etkili teknikler önerilmesine ve NH_3 'ün ayrışması için yüksek performanslı katalizörler geliştirmeye büyük önem vermişlerdir (Huang ve ark., 2019; Chu ve ark., 2019; Aghaei ve ark., 2018). Geçtiğimiz yıllarda, amonyak ayrışması için yüksek verimli bimetalik katalizörler geliştirmek için büyük çabalar sarf edilmiştir. Zhang ve ark. (2008) tarafından yapılan araştırmada yüksek Co / Fe oranına sahip Fe-Co nano partiküllerini destekleyen karbon nanotüplerin amonyak ayrışması için efektif olduğu gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2008). Lorenzut ve ark. (2012), bimetalik Fe_5Mo_5 / YSZ katalizörlerinin NH_3 ayrışmasında, monometalik Fe_{10} / YSZ ve Mo_{10} / YSZ katalizörlerinden daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (Lorenzut ve ark., 2012).

Metallerin ve alaşımların katalitik performansları, Ru (Ju ve ark., 2017), Pt (Yin ve ark., 2014), Ir (Choudhary ve ark., 2001), Pd (Yin ve ark., 2004), Rh (Yin ve ark., 2004), Fe (Hu ve ark., 2018), Ni (Su ve ark., 2017), Co (Varisli ve Kaykac, 2012), Ni-Pt (Chellappa ve ark., 2002), Co-Mo (Ji ve ark., 2014), Fe-Mo (Lorenzut ve ark., 2012) ve Fe-Co (Zhang ve ark., 2008) NH_3 ayrışması için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Qiao ve ark., 2011). Soy metallerin çeşitli iki boyutlu (2D) substratlara atomik düzeyde katılınması, düşük sıcaklıklarda dahi olağanüstü elektrokatalitik aktiviteye ulaşılması mümkün kılar. Bu nedenle, katalizör ile güçlü bir şekilde etkileşime girerek, yeniden birleşme/kümelenme gibi problemlerden kaçınmak için uygun bir

substrat tercih edilmelidir (Akça ve ark., 2021). Ayrıca, katalizörün elektrokatalitik performansı, tek-atom katalizörlerin (SAC) yüksek spesifik yüzey alanına sahip bir substrat üzerine atomik olarak dağılmasıyla artırılabilir (Novoselov ve ark., 2005). Substrat üzerine sabitlenmiş/gömülü SAC'lerin kullanımı, metal atomunun kullanımının etkinliğini maksimize eder, böylece geleneksel metal nanopartikül katalizörlerine kıyasla katalitik performansı artırır (Lin, 2016).

2D tek tabakalı karbonlu malzemelerden biri olan grafen, üstün elektriksel iletkenlik, benzersiz optik özellikler, olağanüstü özgül yüzey alanı ve kontrol edilebilir gözenekli yapı gibi olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle heterojen katalizörler için en umut verici destekleyici malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir (Karaman, 2021; Karaman ve ark., 2021). SAC'ler alanında, destek-katalizör olarak grafen türevlerinin potansiyel kullanımının araştırılması alanında dikkate değer bir ilerleme kaydedilmiştir (Akça ve ark., 2021).

Grafen mimarisine tek metal atomlarının katılması, katalizörün elektrokatalitik performansını artırmak için etkili bir yöntemdir. Son yıllarda literatürde yayınlanan, diğer elektrokimyasal reaksiyonların yanı sıra NH_3 ayrışma reaksiyonu için Mn, Al, Cu, Fe, Pt ve Au-katkılı / gömülü grafen katalizörlerinin üstün katalitik aktivitesini gösteren çalışmalar bulunabilir (Uma ve ark., 2018; Song ve ark., 2011; Jiang ve ark., 2018; Lu ve ark., 2015; Liu ve ark., 2015). Metal nanopartikül ile destek etkileşimi arasındaki güçlü ilişkiyi göz önünde bulundurarak, metal destekli hibritlerin çeşitli kombinasyonları araştırılmalı ve teorik olarak modellenmelidir.

Soy metallerden biri olan iridyum, diğer soy metallerden nispeten daha ucuz olan en umut verici katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir (Akça ve ark., 2021). İridyum, reaktif mononükleer komplekslerde kolaylıkla bulunabildiği ve birçok redoks reaksiyonuna karşı elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu için metal olarak seçilmiştir. Karşılık gelen reaksiyon mekanizması ve yolları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile modellenmiştir. Bu teorik çalışma, grafen destekli SAC'ler tarafından NH_3 ayrışma reaksiyonunun katalitik mekanizmasını aydınlatmanın yolunu açacaktır. Bu çalışmanın en önemli katkılarından biri, NH_3 ayrışma reaksiyonunda kullanılacak yüksek performanslı iridyum katkılı grafen (Ir-G) hibrit katalizörlerin tasarımında öncü olmasının yanı sıra, reaksiyon mekanizmasına teorik bilgiler vermesidir.

2. Materyal ve Metot

Tüm hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı Quantum Espresso 6.3 kullanılarak yapılmıştır (Akça, 2020; Akça, 2021). GGA-PBE bir değişim fonksiyonel korelasyonu olarak seçilmiştir (Giannozzi ve ark., 2009). Elektronik yapıyı analiz etmek için PAW (projektör artırılmış dalga) potansiyeli kullanılmıştır (Kresse ve Joubert, 1999). Tüm geometrik hesaplamalar sırasında dalga uzaması (Kesme) ve kinetik kesme enerjisi için sırasıyla 80 Ry ve 800 Ry dikkate alınmıştır. Grimme-D2 terimi, zayıf ve Wander valls etkileşimlerini gözlemlemek için sisteme yerleştirilmiştir (Grimme ve ark., 2010). Geometrik optimizasyon sırasında kuvvet ve enerji yakınsaması için kriter olarak sırasıyla 1×10^{-5} Ry / atom ve 1×10^{-6} Ry / atom kullanılmıştır. Elektronik yapı etkileşimleri için $14 \times 14 \times 1$ Brillouin bölgesi örnekleme ve geometrik optimizasyonlar için $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst-Pack k-noktası kullanılmıştır. 15 Å uzunluğunda üç boyutlu bir kutuda gaz hesaplamaları yapılmıştır. Bader yük analizi kullanılarak kısmi atomik yükler

hesaplanmıştır. Grafen yüzeylerindeki atomik ve moleküler yapıların (adsorbat) adsorpsiyon enerjisi aşağıdaki E_{ads} , Eşitlik 1. kullanılarak hesaplanmıştır;

$$E_{ads} = E_{adsorbat/yüzey} - (E_{yüzey} + E_{adsorbat}) \quad (1)$$

$E_{adsorbat/yüzey}$, grafen yüzeyindeki atomik ve moleküler sistemin toplam enerjisidir; $E_{yüzey}$, optimize edilmiş grafen katmanının toplam enerjisidir; ve $E_{adsorbat}$, gaz fazındaki optimize edilmiş atomik ve moleküler yapıların toplam enerjisidir. Reaksiyonda geçiş durumu için elastik bant hesaplamaları yapılmıştır (Jónsson ve ark., 1998). Geçiş geometrisi ve ihtiyaç duyulan enerji CI-NEB (tırmanan görüntüdürtmeli elastik bant) ile hesaplanmıştır (Henkelman ve ark., 2000).

Bu çalışmada sırasıyla Eşitlik 2. ve Eşitlik 3. kullanılarak reaksiyon ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$E_r = E_{BD} - E_{SD} \quad (2)$$

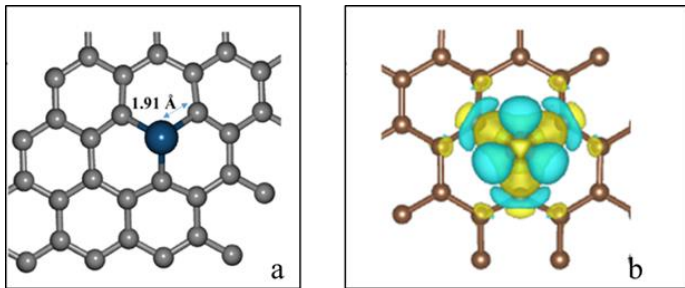
$$E_a = E_{GD} - E_{BD} \quad (3)$$

E_r ve E_a sırasıyla reaksiyon ve aktivasyon enerjilerini temsil eder. E_{BD} ve E_{SD} sırasıyla başlangıç enerjisini ve son enerjiyi temsil eder. E_{GD} , E_{BD} ve E_{SD} arasındaki iletim enerjisidir. Tüm geometrik konfigürasyon ve bağ uzunlukları için Avogadro (Hanwell ve ark., 2012) ve Burai yazılımı kullanılmıştır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Ir katkılı grafen yüzey

Hesapsal verilerin yeterli doğruluğunu sağlamak için, Ir katkılı grafen yüzeyin en minimum enerjili geometrisi araştırılmıştır. Öncelikle 32 karbon (C) atomundan oluşan saf grafen yüzey inşa edilmiştir. Grafen yüzey optimize edildiğinde en yakın C-C arasındaki bağ mesafesi 1.42 Å hesaplanmıştır. Bu değer literatürde daha önce yapılmış çalışmalar ile tutarlıdır (Akça ve ark., 2021). Grafen yüzeyin merkezinden tek bir karbon atomu çıkarılıp yerine Ir atomunun katılanması ile Ir katkılı grafen yüzey elde edilmiştir. Şekil 1.(a)'da optimize edilmiş IrG yüzey gösterilmiştir. Ir katkılı grafen yüzey için elde edilmiş bazı önemli parametreler Tablo 1.'de verilmiştir.



Şekil 1. (a) IrG yüzey ve (b) IrG yüzeyin elektron yoğunluğu farkı (EYF) haritası (± 0.004 au)

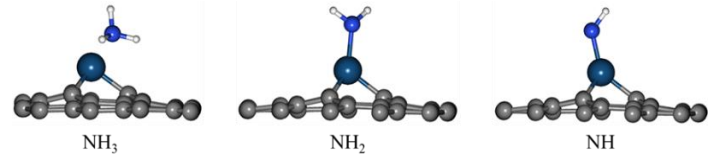
Tablo 1. IrG yüzey için hesaplanmış parametreler

Parametreler	Değerler
Bağ uzunluğu (Å) (Ir-C)	1.91
Manyetik momentum (μ_B)	0
Bağlanma Enerjisi (E_B) (eV)	-9.05

Bader yük analizine bağlı olarak, IrG yüzeyin yük yoğunluğu haritası Şekil 1.(b)'de gösterilmiştir. EYF haritası üzerinde görülen sarı ve mavi bölgeler sırasıyla kazanılan ve kaybedilen elektronları göstermektedir. Ir ve en yakın karbon atomları arasındaki sarı bölgeler güçlü kimyasal bağlanmaya işaret etmektedir. Ir atomu üzerinde görülen mavi bölgeler ise Ir atomunun elektron kaybetmesi sonucu oluşan pozitif yük yoğunluğunu göstermektedir. Hesaplama sonuçları Ir atomunun $+0.81|e|$ yüke sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca Ir atomu üzerindeki pozitif yük yoğunluğu IrG katalizörün katalitik aktivitesi ve seçiciliği üzerinde anahtar rol üstlenmektedir.

3.2. IrG yüzey üzerinde NH_x ($x=1 \rightarrow 3$) türlerinin bağlanması

Katalizör yüzeyleri üzerinde atomik veya moleküler yapıların en kararlı bağlanma geometrilerinin elde edilmesi, reaksiyon adımlarının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji bariyerlerinin elde edilmesi için oldukça önemlidir. IrG yüzey üzerinde NH_x türlerinin en kararlı bağlanma geometrileri Şekil 2.'de gösterilmiştir.

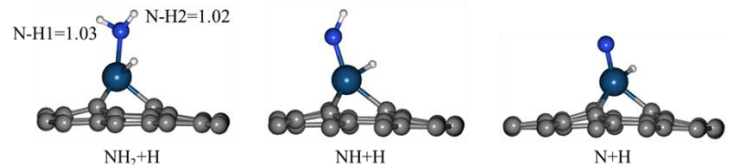


Şekil 2. IrG yüzey üzerinde NH_x ($x=1 \rightarrow 3$) türlerinin optimize edilmiş bağlanma geometrileri

NH_3 için, IrG yüzeye NH_3 molekülü N tarafından bağlanmayı tercih etmektedir. N ve H atomları arasındaki bağ mesafeleri 1.03 Å elde edilmiştir. IrG yüzeye NH_3 molekülünün bağlanma enerjisi -1.15 eV'dir. NH_2 için, IrG yüzey üzerinde NH_2 molekülünün en kararlı bağlanma geometrisi Ir atomu üzerindeki bölgedir. Bu bağlanma geometrisinde NH_2 molekülü azot yoluyla yüzeye bağlanmıştır. Ayrıca iki hidrojen atomu neredeyse yüzeye paralel konumdadır. N ve H atomları arasındaki bağ uzunlukları 1.02 Å elde edilmiştir. IrG yüzeye NH_2 molekülünün bağlanma enerjisi -3.83 eV olarak hesaplanmıştır. NH için, NH molekülü Ir atomu üzerinde azot tarafından yüzeye bağlanmaktadır. Bu geometride N-H arasındaki bağ mesafesi 1.02 Å elde edilmiştir. NH molekülünün IrG yüzeye bağlanma enerjisi 3.84 eV belirlenmiştir.

3.3. IrG yüzey üzerinde $NH_x + yH$ ($x+y=2$) türlerinin bağlanması

Bu bölümde yüzey üzerinde birden fazla atomik veya moleküler yapıların bağlanma doğası araştırılmıştır. Şekil 3.'de $NH_x + yH$ türlerinin en kararlı bağlanma geometrileri gösterilmiştir.



Şekil 3. IrG yüzey üzerinde $NH_x + yH$ ($x+y=2$) türlerinin optimize edilmiş bağlanma geometrileri.

NH_2+H için, IrG yüzey üzerinde NH_2 ve H atomları Ir atomuna birlikte bağlanmayı tercih etmektedir. Bu geometride N-H₁, N-H₂ ve Ir-H arasındaki bağ mesafeleri sırasıyla 1.03 Å, 1.02 Å ve 1.68

Å elde edilmiştir. NH_2+H 'nin IrG yüzey üzerindeki ikili bağlanma enerjisi -5.22 eV hesaplanmıştır. $NH+H$ için, bu geometride NH ve H atomu Ir atomu civarında birlikte bağlanmayı tercih etmektedir. IrG yüzey üzerinde $N-H$ ve $Ir-H$ arasındaki bağ uzunlukları 1.03 Å ve 1.61 Å'dür. Ayrıca IrG yüzey üzerinde optimize edilmiş ve $NH+H$ türünün bağlanma enerjisi -6.04 eV elde edilmiştir.

$N+H$ için, daha önce elde edilmiş geometrilere benzer olarak N ve H atomları Ir atomuna bağlanmayı tercih etmektedir. Optimize edilmiş geometride $Ir-N$ ve $Ir-H$ arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.72 Å ve 1.63 Å elde edildi. Ayrıca IrG yüzey $N+H$ türünün bağlanma enerjisi -5.89 eV elde edilmiştir.

3.4. IrG yüzey üzerinde NH_3 'ün ayrışma mekanizması

Ir katkılı grafen yüzey üzerinde NH_3 ayrışması genellikle azot atomuna bağlı hidrojen atomlarının ard arda koparılması ile araştırılmaktadır. Genel reaksiyon mekanizması Tablo 2.'de verilmiştir.

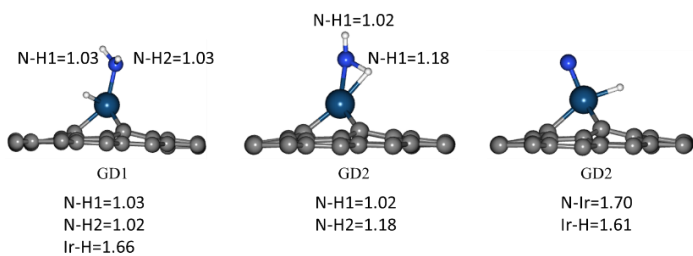
Tablo 2. NH_3 ayrışma reaksiyon adımları

Reaksiyon adımları	NH_3 ayrışma reaksiyonları
1	$NH_3 \rightarrow NH_2+H$
2	$NH_2 \rightarrow NH+H$
3	$NH \rightarrow N+H$

Genel reaksiyon mekanizmasını oluşturan reaksiyon adımlarının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji bariyerleri CINEB metodu yoluyla elde edilmiştir. CINEB metodu reaksiyon giren ve reaksiyon sonunda oluşan ürün için aktivasyon enerjilerinin hesaplanması ve geçiş durum geometrilerinin elde edilmesine müsaade eder.

3.4.1. IrG yüzey üzerinde $NH_3 \rightarrow NH_2+H$ 'ün ayrışması

Katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşen bir reaksiyon için, reaksiyona giren ve reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin en kararlı geometrilerinin elde edilmesi, aktivasyon enerjisinin hesaplanması için oldukça önemlidir. Bu nedenle NH_3 ayrışması için, başlangıç (BD) ve son durum (SD) geometrileri önceki bölümde verilen bağlanma geometrileri yoluyla belirlenmiştir. Öncelikle, NH_3 IrG yüzeye Ir atomu civarında bağlıdır (Şekil 2). NH_3 'ün üç $N-H$ bağından biri kırıldığında NH_2+H meydana gelir (Şekil 3). Bu nedenle reaksiyonun birinci adımı için NH_3 ve NH_2+H sırasıyla reaksiyonun başlangıç ve son durumu olarak düşünülmüştür. Birinci geçiş durumunda (GD1), IrG yüzeye bağlı NH_3 molekülünden tek bir hidrojen atomu uzaklaşır ve karşıt bölgede yine Ir atomuna bağlanmaktadır. Tüm geçiş durumları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. IrG yüzey üzerinde tüm geçiş durumlarının yandan görünüşü ve bağ uzunlukları

IrG yüzey üzerinde parçalanmış hidrojen atomu ile azot arasındaki mesafe 2.18 Å elde edilmiştir. Reaksiyon enerjilerine göre, $NH_3 \rightarrow NH_2+H$ reaksiyonunun gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji 1.15 eV hesaplanmıştır. Ayrıca bu reaksiyon 0.97 eV pozitif reaksiyon enerjisi ile endotermik olarak gerçekleştiği görülmüştür.

3.4.2. IrG yüzey üzerinde $NH_2 \rightarrow NH+H$ 'ün ayrışması

NH_2 ayrışması boyunca, IrG yüzeye bağlı NH_2 reaksiyonun başlangıç durumu olarak düşünüldü. Tek bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmasından sonra, elde edilen $NH+H$ reaksiyonun son durumu olarak düşünülmüştür. İkinci geçiş durumunda (GD2), IrG yüzey üzerinde azottan 1.78 Å uzaklıkta, hidrojen atomu aktivasyon bariyerini geçerek NH_2 'den kopmaktadır. Geçiş durum geometrisi Şekil 4.'te gösterilmiştir. Dahası, azot ve parçalanmış hidrojen arasındaki mesafe 1.82 Å uzaklıktadır. NH_2 'den tek bir hidrojen atomunun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi 2.25 eV hesaplanmıştır. Ayrıca 0.54 eV reaksiyon enerjisi bu reaksiyon adımının endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

3.4.3. IrG yüzey üzerinde $NH \rightarrow N+H$ 'ün ayrışması

NH ayrışması için geçiş durum geometrisi Şekil 4.'te gösterilmiştir. Diğer reaksiyon adımlarına benzer olarak Şekil 3. ve Şekil 4.'te gösterilmiş NH ve $N+H$ geometrileri sırasıyla bu reaksiyon adımının başlangıç ve son durum geometrileri olarak düşünülmüştür. Üçüncü geçiş durumunda (GD3), NH 'dan kopan hidrojen ve azot arasındaki uzaklık 2.44 Å'dür. Reaksiyon enerjilerine göre, IrG yüzey üzerinde $NH \rightarrow N+H$ için elde edilen reaksiyon enerjisi 1.51 eV'dir. Pozitif değer bu reaksiyon adımının endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Buna ilaveten IrG yüzey üzerinde bu reaksiyon adımının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji bariyeri 1.91 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm reaksiyon adımları ve ihtiyaç duyulan enerji bariyeri değerlerine ait bağlı enerji diyagramları Şekil 5.'te gösterilmiştir.



Şekil 5. IrG yüzey üzerinde gerçekleşen tüm olası geçiş durumlarının bağlı enerji diyagramları

4. Sonuç

IrG yüzey üzerinde NH_3 ayrışması yoğunluk fonksiyonel teorisi yoluyla araştırılmıştır. IrG yüzeyin yük yoğunluğu bölgeler elektron yoğunluk farkı haritası yoluyla gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ir atomu civarında önemli bir pozitif yük yoğunluğu oluştuğunu kanıtlamıştır. Bu bölge, NH_3 ayrışması için oldukça yüksek aktivite sergilemektedir. NH_3 , NH_2 ve NH molekülleri kimyasal bağlanma yoluyla IrG yüzeye adsorbe olduğu elde edilmiştir. NH_3 ayrışması için, $NH_3 \rightarrow NH_2+H$ reaksiyonu için $N-H$ bağ aktivasyonu ve NH_2+H ara durumunun oluşması için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerjisi 1.15 eV ve reaksiyon enerjisi 0.97 eV elde edilmiştir. $NH_2 \rightarrow NH+H$ reaksiyonu için $N-H$ parçalanması ve $NH+H$ ara durumunun oluşması için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerjisi 2.25 eV ve 0.54 eV elde edilmiştir. Son olarak $NH \rightarrow N+H$ reaksiyonun aktivasyon ve reaksiyon

enerjileri sırasıyla 1.91 eV ve 1.51 eV hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların, literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslanabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Genç ve ark., 2018; Yeo ve ark.2014). Ayrıca $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaksiyonu genel reaksiyonun hız belirleyici adımı olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, önerilen IrG yüzeyin, NH_3 ayrışma reaksiyonunda kullanılabilecek ideal bir katalizör adayı olduğunu göstermiştir.

5. Teşekkür

Bu yazıda bildirilen sayısal hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, yüksek performans ve hesaplama sistem merkezinde (TRUBA kaynakları) gerçekleştirilmiştir. Araş. Gör. Dr. Aykan Akça'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kaynakça

- Aghaei, S. M., Monshi, M. M., Torres, I., Zeidi, S. M. J., & Calizo, I. (2018). DFT study of adsorption behavior of NO, CO, NO₂, and NH₃ molecules on graphene-like BC₃: a search for highly sensitive molecular sensor. *Applied Surface Science*, 427, 326-333.
- Akça, A. (2021). Conversion of Methane to Methanol on C-Doped Boron Nitride: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 113291.
- Akça, A. (2020). CH₄ dissociation on the Pd/Cu (111) surface alloy: A DFT study. *Open Physics*, 18(1), 790-798.
- Akça, A., Karaman, O., & Karaman, C. (2021). Mechanistic Insights into Catalytic Reduction of N₂O by CO over Cu-Embedded Graphene: A Density Functional Theory Perspective. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*.
- Banavali, R., Chang, M. Y., Fitzwater, S. J., & Mukkamala, R. (2002). Thermal hazards screening study of the reactions between hydrogen cyanide and sulfuric acid and investigations of their chemistry. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(2), 145-152.
- Chellappa, A. S., Fischer, C. M., & Thomson, W. J. (2002). Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 227(1-2), 231-240.
- Chen, Y., Ji, S., Chen, C., Peng, Q., Wang, D., & Li, Y. (2018). Single-atom catalysts: synthetic strategies and electrochemical applications. *Joule*, 2(7), 1242-1264.
- Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C., & Goodman, D. W. (2001). Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*, 72(3), 197-201.
- Chu, K., Liu, Y. P., Wang, J., & Zhang, H. (2019). NiO nanodots on graphene for efficient electrochemical N₂ reduction to NH₃. *ACS Applied Energy Materials*, 2(3), 2288-2295.
- Genç, A. E., Küçük, H., Alp, I. O., & Akça, A. (2020). Hydrazine decomposition on nickel-embedded graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(58), 33407-33418.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1), 1-17.
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9901-9904.
- Hu, Z. P., Weng, C. C., Chen, C., & Yuan, Z. Y. (2018). Two-dimensional mica nanosheets supported Fe nanoparticles for NH₃ decomposition to hydrogen. *Molecular Catalysis*, 448, 162-170.
- Huang, Y., Jiao, W., Chu, Z., Wang, S., Chen, L., Nie, X., ... & He, X. (2019). High sensitivity, humidity-independent, flexible NO₂ and NH₃ gas sensors based on SnS₂ hybrid functional graphene ink. *ACS applied materials & interfaces*, 12(1), 997-1004.
- Huang, Z. F., Wang, J., Peng, Y., Jung, C. Y., Fisher, A., & Wang, X. (2017). Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: recent advances and perspectives. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700544.
- Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., & Yuan, W. (2014). Towards an efficient CoMo/γ-Al₂O₃ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 39(24), 12490-12498.
- Jiang, Q., Zhang, J., Ao, Z., Huang, H., He, H., & Wu, Y. (2018). First principles study on the CO oxidation on Mn-embedded divacancy graphene. *Frontiers in chemistry*, 6, 187.
- Jónsson, H., Mills, G., & Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions.
- Ju, X., Liu, L., Yu, P., Guo, J., Zhang, X., He, T., ... & Chen, P. (2017). Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 167-175.
- Karaman, C., Karaman, O., Atar, N., & Yola, M. L. (2021). Tailoring of cobalt phosphide anchored nitrogen and sulfur co-doped three dimensional graphene hybrid: Boosted electrocatalytic performance towards hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 380, 138262.
- Karaman, C. (2021). Orange Peel Derived-Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Dots: a Nano-booster for Enhancing ORR Electrocatalytic Performance of 3D Graphene Networks. *Electroanalysis*.
- Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., & Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and

- opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), 2304-2310.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758.
- Lee, J., Park, H., & Choi, W. (2002). Selective photocatalytic oxidation of NH₃ to N₂ on platinumized TiO₂ in water. *Environmental science & technology*, 36(24), 5462-5468.
- Lin, Z. Z. (2016). Graphdiyne-supported single-atom Sc and Ti catalysts for high-efficient CO oxidation. *Carbon*, 108, 343-350.
- Liu, X., Duan, T., Meng, C., & Han, Y. (2015). Pt atoms stabilized on hexagonal boron nitride as efficient single-atom catalysts for CO oxidation: a first-principles investigation. *Rsc Advances*, 5(14), 10452-10459.
- Lorenzuti, B., Montini, T., Bevilacqua, M., & Fornasiero, P. (2012). FeMo-based catalysts for H₂ production by NH₃ decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 409-417.
- Lu, Z., Xu, G., He, C., Wang, T., Yang, L., Yang, Z., & Ma, D. (2015). Novel catalytic activity for oxygen reduction reaction on MnN₄ embedded graphene: a dispersion-corrected density functional theory study. *Carbon*, 84, 500-508.
- Malyi, O. I., Sopiha, K., Kulish, V. V., Tan, T. L., Manzhos, S., & Persson, C. (2015). A computational study of Na behavior on graphene. *Applied Surface Science*, 333, 235-243.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., ... & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197-200.
- Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L. F., Jiang, Z., Cui, Y., ... & Zhang, T. (2011). Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt 1/FeO x. *Nature chemistry*, 3(8), 634-641.
- Schüth, F., Palkovits, R., Schlögl, R., & Su, D. S. (2012). Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition. *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6278-6289.
- Shao, Y., Dodelet, J. P., Wu, G., & Zelenay, P. (2019). PGM-free cathode catalysts for PEM fuel cells: a mini-review on stability challenges. *Advanced materials*, 31(31), 1807615.
- Song, E. H., Wen, Z., & Jiang, Q. (2011). CO catalytic oxidation on copper-embedded graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(9), 3678-3683.
- Su, Q., Gu, L., Yao, Y., Zhao, J., Ji, W., Ding, W., & Au, C. T. (2017). Layered double hydroxides derived Ni_x(Mg_yAl_zO_n) catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 451-460.
- Uma, K., Chen, S. W., Arjun, N., Pan, G. T., & Yang, T. C. K. (2018). The production of an efficient visible light photocatalyst for CO oxidation through the surface plasmonic effect of Ag nanoparticles on SiO₂@ α -Fe₂O₃ nanocomposites. *RSC advances*, 8(23), 12547-12555.
- Varisli, D., & Kaykac, N. G. (2012). CO_x free hydrogen production over cobalt incorporated silicate structured mesoporous catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 389-398.
- Yeo, S. C., Han, S. S., & Lee, H. M. (2014). Mechanistic investigation of the catalytic decomposition of ammonia (NH₃) on an Fe (100) surface: a DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(10), 5309-5316.
- Yin, S. F., Xu, B. Q., Zhou, X. P., & Au, C. T. (2004). A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 277(1-2), 1-9.
- Yin, S. F., Zhang, Q. H., Xu, B. Q., Zhu, W. X., Ng, C. F., & Au, C. T. (2004). Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, 224(2), 384-396.
- Zamfirescu, C., & Dincer, I. (2008). Using ammonia as a sustainable fuel. *Journal of Power Sources*, 185(1), 459-465.
- Zhang, J., Müller, J. O., Zheng, W., Wang, D., Su, D., & Schlögl, R. (2008). Individual Fe-Co alloy nanoparticles on carbon nanotubes: structural and catalytic properties. *Nano letters*, 8(9), 2738-2743.
- Zou, C. Y., Ji, W., Shen, Z., Tang, Q., & Fan, M. (2018). NH₃ molecule adsorption on spinel-type ZnFe₂O₄ surface: A DFT and experimental comparison study. *Applied Surface Science*, 442, 778-786.